

Accession Nbr :

2003-430653 [40]

Related Acc. Nbrs :

2003-853544

Sec. Acc. CPI :

C2003-113958

Title :

Production of formic acid formates, useful for preservation and/or acidification of plant and animal material, by reaction of methyl formate with water and basic compound

Derwent Classes :

D13 D22 E17 P34 P43

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

(KARL/) KARL J

(ROPE/) ROEPER M

(SCHA/) SCHAFER M

(SLAN/) SLANY M

Inventor(s) :

KARL J; ROEPER M; SCHAFER M; SLANY M; ROEPER M; SCHAEFER M

Nbr of Patents :

14

Nbr of Countries :

103


Patent Number :

 WO200340078 A1 20030515 DW2003-40 C07C-051/09 Ger 21p *


AP: 2002WO-EP12046 20021029

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW

DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

 DE10154715 A1 20030522 DW2003-42 C07C-053/06

AP: 2001DE-1054715 20011109

 DE10210730 A1 20030925 DW2003-71 C07C-051/41

AP: 2002DE-1010730 20020312

 EP1448505 A1 20040825 DW2004-56 C07C-051/09 Ger

FD: Based on WO200340078


AP: 2002EP-0781295 20021029; 2002WO-EP12046 20021029

DSR: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR

BR200213869 A 20040831 DW2004-60 C07C-051/09

FD: Based on WO200340078

AP: 2002BR-0013869 20021029; 2002WO-EP12046 20021029


 AU2002349014 A1 20030519 DW2004-64 C07C-051/09

FD: Based on WO200340078


AP: 2002AU-0349014 20021029

BEST AVAILABLE COPY
BEST AVAILABLE COPY


THIS PAGE BLANK (USPTO)

 US20050010067 A1 20050113 DW2005-06 C07C-053/02
AP: 2002WO-EP12046 20021029; 2004US-0494701 20040506

NO200401886 A 20040507 DW2005-11 C07C-051/09
AP: 2002WO-EP12046 20021029; 2004NO-0001886 20040507

 JP2005508379 W 20050331 DW2005-23 C07C-051/41 36p
FD: Based on WO200340078
AP: 2002WO-EP12046 20021029; 2003JP-0542127 20021029

CN1585735 A 20050223 DW2005-37 C07C-051/09
AP: 2002CN-0822250 20021029

 US6906222 B2 20050614 DW2005-40 C07C-053/06
FD: Based on WO200340078
AP: 2002WO-EP12046 20021029; 2004US-0494701 20040506

MX2004004241 A1 20040701 DW2005-45 C07C-027/02
FD: Based on WO200340078
AP: 2002WO-EP12046 20021029; 2004MX-0004241 20040504

TW200301245 A 20030701 DW2005-56 C07C-053/06
AP: 2002TW-0132264 20021031

ZA200404518 A 20050831 DW2005-61 C07C-000/00 33p
AP: 2004ZA-0004518 20040608

Priority Details :

2002DE-1010730 20020312; 2001DE-1054715 20011109

IPC s :

C07C-000/00 C07C-027/02 C07C-051/09 C07C-051/41 C07C-053/02 C07C-053/06 A01N-001/00 A23K-001/00
A23K-001/16 A23K-001/22 A23K-003/00 A23L-003/3463 A61L-002/16 B09B-003/00

Abstract :

WO200340078 A

NOVELTY - A process for the production of formic acid formates comprises reaction of methyl formate with water and a basic compound having a pKa value of the corresponding dissociation step of a least 3 (measured at 25 deg. C in aqueous solution), separation of the formed methanol and optionally addition of formic acid to the desired acid content.

USE - The formic acid formates are useful for the preservation and/or acidification of plant and animal material; for the treatment of biowaste or as an additive in animal feed and/or as a growth additive for animals (claimed).

ADVANTAGE - The process has high yield and is simple and cost effective. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: D03-G01 D09-A01 E10-C04J1P E11-G

Update Basic :

2003-40

Update Basic (Monthly) :

2003-06

Update Equivalents :

2003-42; 2003-71; 2004-56; 2004-60; 2004-64; 2005-06; 2005-11; 2005-23; 2005-37; 2005-40; 2005-45; 2005-56; 2005-61

Update Equivalents (Monthly) :

2003-07; 2003-11; 2004-09; 2004-10; 2005-01; 2005-02; 2005-04; 2005-06; 2005-07; 2005-09

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 54 715 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 101 54 715.3
⑳ Anmeldetag: 9. 11. 2001
㉑ Offenlegungstag: 22. 5. 2003

⑤① Int. Cl. 7:
C 07 C 53/06
C 07 C 51/41
A 01 N 1/00
A 61 L 2/16
A 23 K 3/00
A 23 K 1/22
B 09 B 3/00

DE 101 54 715 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Slany, Michael, Dr., 67281 Kirchheim, DE; Schäfer,
Martin, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Karl, Jörn, Dr.,
68159 Mannheim, DE; Röper, Michael, Prof. Dr.,
67157 Wachenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten

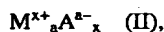
⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten, bei dem man Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, umsetzt, das gebildete Methanol abtrennt sowie optional den gewünschten Säuregehalt durch Zugabe von Ameisensäure einstellt.

DE 101 54 715 A 1

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäuren Formiaten.
- [0002] Ameisensäure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und werden beispielsweise eingesetzt zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung.
- [0003] Ameisensäure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit langem bekannt. So ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten 816 bis 819, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat sowie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturniedrigung beziehungsweise durch Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.
- [0004] DE 424 017 lehrt die Herstellung von Ameisensäuren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis. Durch Abkühlung der Lösung können die entsprechenden Kristalle erhalten werden.
- [0005] Nach J. Kendall et al., Journal of the American Chemical Society, Vol. 43, 1921, Seiten 1470 bis 1481 sind Ameisensäure Kaliumformiate durch Lösen von Kaliumcarbonat in 90%-iger Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid zugänglich. Die entsprechenden Feststoffe können durch Kristallisation erhalten werden.
- [0006] GB 1,505,388 offenbart die Herstellung carbonsaurer Carboxylat-Lösungen durch Mischen der Carbonsäure mit einer basischen Verbindung des gewünschten Kations in wässriger Lösung. So wird beispielsweise bei der Herstellung carbonsaurer Ammoniumcarboxylat-Lösungen Ammoniakwasser als basische Verbindung eingesetzt.
- [0007] US 4,261,755 beschreibt die Herstellung von Ameisensäuren Formiaten durch Reaktion eines Überschusses an Ameisensäure mit dem Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat des entsprechenden Kations.
- [0008] WO 96/35657 lehrt die Herstellung von Produkten, welche Disalze der Ameisensäure enthalten, durch Vermischen von Kalium-, Natrium-, Cäsium- oder Ammonium-Formiat, Kalium-, Natrium- oder Cäsium-hydroxid, -carbonat oder -bicarbonat oder Ammoniak mit gegebenenfalls wässriger Ameisensäure, anschließender Kühlung des Reaktionsgemisches, Filtration der erhaltenen Aufschlämmung und Trocknung des erhaltenen Filterkuchens sowie Rückführung des Filtrats.
- [0009] Nachteilig an den obengenannten Verfahren ist, dass pro Mol gebildetem Formiat durch die Umsetzung mit den basischen Verbindungen jeweils ein Mol Ameisensäure verbraucht wird und dadurch, bezogen auf die gesamte Wertschöpfungskette, aufwendig, kosten- und energieintensiv ist.
- [0010] Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, welches die obengenannten Nachteile nicht mehr besitzt, die Herstellung Ameisensäurer Formiate in industriellem Maßstab in hoher Ausbeute, bei gleichzeitig großer Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und unter Einsatz gut zugänglicher Rohstoffe ermöglicht und eine einfache Verfahrensgestaltung mit niedrigen Investitionskosten erlaubt.
- [0011] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäuren Formiaten gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, umsetzt, das gebildete Methanol abtrennt sowie optional den gewünschten Säuregehalt durch Zugabe von Ameisensäure einstellt.
- [0012] Als Ameisensäure Formiate sind Verbindungen und Gemische zu verstehen, welche Formiat-Anionen (HCOO^-), Kationen (M^{x+}) und Ameisensäure (HCOOH) enthalten. Sie können zusammen in Form eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit vorliegen und gegebenenfalls noch weitere Komponenten, wie beispielsweise weitere Salze, Zusatzstoffe oder Lösungsmittel wie etwa Wasser, enthalten. Im Allgemeinen können die Ameisensäure Formiate wiedergegeben werden durch die allgemeine Formel
- $$\text{HCOO}^-\text{M}^{x+}_{1/x} \cdot y \text{HCOOH} \quad (\text{I}),$$
- in der M für ein ein- oder mehrwertiges, anorganisches oder organisches Kation steht, x eine positive Zahl ist und die Ladung des Kations angibt und y den molaren Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion wiedergibt. Der molare Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion y liegt im Allgemeinen bei 0,01 bis 100, bevorzugt bei 0,05 bis 20, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 5 und insbesondere bei 0,9 bis 3,1.
- [0013] Die Natur des anorganischen oder organischen Kations M^{x+} ist prinzipiell unerheblich, sofern dieses unter den Bedingungen, unter denen das Ameisensäure Formiat gehandhabt werden soll, stabil ist. Darunter ist beispielsweise auch die Stabilität gegenüber den reduzierend wirkendem Formiat-Anion zu verstehen. Als mögliche anorganische Kationen seien die ein- und/oder mehrwertigen Metallkationen der Metalle aus der Gruppe 1 bis 14, wie beispielsweise Lithium (Li^+), Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Cäsium (Cs^+), Magnesium (Mg^{2+}), Kalzium (Ca^{2+}), Strontium (Sr^{2+}) und Barium (Ba^{2+}), bevorzugt Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Cäsium (Cs^+) und Kalzium (Ca^{2+}) genannt. Als mögliche organische Kationen seien unsubstituiertes Ammonium (NH_4^+) und durch ein oder mehrere kohlenstoff-enhaltende Reste, welche gegebenenfalls auch miteinander verbunden sein können, substituiertes Ammonium, wie beispielsweise Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium, Ethylammonium, Diethylammonium, Triethylammonium, Pyrolidinium, N-Methylpyrrolidinium, Piperidinium, N-Methylpiperidinium oder Pyridinium genannt.
- [0014] Unter einem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest ist ein unsubstituierter oder substituierter, aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Rest kann ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten, beispielsweise -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -PR- und/oder -PR₂ und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen, welche beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen enthalten, substituiert sein, wie beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder eine Cyanogruppe (bei dem Rest R handelt es sich hierbei ebenfalls um einen Kohlenstoff enthaltenden or-

ganischen Rest). Bei dem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest kann es sich um einen einwertigen oder auch mehrwertigen, beispielsweise zwei- oder dreiwertigen Rest handeln.

[0015] Zur Herstellung der Ameisensäuren Formiaten setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure in der entsprechenden Dissoziationsstufe von ≥ 3 , bevorzugt von $\geq 3,5$, besonders bevorzugt von ≥ 9 und ganz besonders bevorzugt von ≥ 10 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, um. Die basische Verbindung kann anorganischer oder organischer Natur sein. Bei der basischen Verbindung kann es sich um ein Salz oder eine kovalente Verbindung handeln. Unter der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe ist dabei die durch formale Addition eines Protons (H^+) gebildete Säure zu verstehen. Für den Fall, dass es sich bei der basischen Verbindung um ein Salz handelt, kann dieses allgemein durch die Formel



in der M und x die unter (I) genannte Bedeutung besitzen und A einem anorganischem oder organischem Anion mit der Ladung "a-" entspricht, dargestellt werden. Die korrespondierende Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe entspricht somit $HA^{(a-1)-}$. Die entsprechende und für den heranzuziehenden pK_a -Wert maßgebliche Dissoziationsgleichung lautet



[0016] Für den Fall, dass es sich bei der basischen Verbindung um eine kovalente Verbindung B handelt, lautet die für den heranzuziehenden pK_a -Wert maßgebliche Dissoziationsgleichung



[0017] Als Beispiele geeigneter basischer Verbindungen seien die Salze $M^{x+}{}_a A^{a-}{}_x$ (II), in denen M^{x+} für ein ein- oder mehrwertiges Metallkation eines Metalls wie oben beschrieben und A^{a-} für ein Anion wie in Tabelle 1a aufgelistet steht sowie die kovalenten Verbindungen B wie in Tabelle 1b aufgelistet, genannt.

Tabelle 1a

Mögliche Anionen A^{a-} geeigneter basischer Verbindungen und pK_a -Werte (gemessen bei 25°C in wässriger Lösung) der korrespondierenden Säuren der entsprechenden Dissoziationsstufen

Anionen A^{a-}	korrespondierende Säure	pK_a -Wert
Hydroxid (OH^-)	Wasser (H_2O)	14,0
Carbonat (CO_3^{2-})	Hydrogencarbonat (HCO_3^-)	10,3
Hydrogencarbonat (HCO_3^-)	Kohlensäure (H_2CO_3)	6,4
Borat (BO_3^{3-})	Hydrogenborat (HBO_3^{2-})	> 14
Hydrogenborat (HBO_3^{2-})	Dihydrogenborat ($H_2BO_3^-$)	> 14
Dihydrogenborat ($H_2BO_3^-$)	Borsäure (H_3BO_3)	9,3
Phosphat (PO_4^{3-})	Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-})	12,3
Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-})	Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$)	7,2
Formiat	Ameisensäure	3,8
Acetat	Essigsäure	4,8
Propionat	Propionsäure	4,9

Anionen A^{a-}	korrespondierende Säure	pK_a -Wert
Oxalat ($C_2O_4^{2-}$)	Hydrogenoxalat ($HC_2O_4^-$)	4,2
2-Ethylhexanoat ($C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO^-$)	2-Ethylhexansäure ($C_4H_9-CH(C_2H_5)-COOH$)	> 4

Tabelle 1b

Mögliche kovalente Basen B als geeignete basische Verbindungen und pK_a -Werte (gemessen bei 25°C in wässriger Lösung) der korrespondierenden Säuren der entsprechenden Dissoziationsstufen

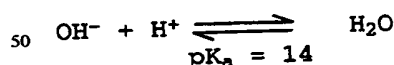
kovalente Base B	korrespondierende Säure	pK_a -Wert
Ammoniak	Ammonium	9,3
Methylamin	Methylammonium	10,6
Dimethylamin	Dimethylammonium	10,7
Trimethylamin	Trimethylammonium	9,8
Ethylamin	Ethylammonium	10,7
Diethylamin	Diethylammonium	11,0
Triethylamin	Triethylammonium	10,8
Pyrollidin	Pyrollidinium	11,3
N-Methylpyrrolidin	N-Methylpyrrolidinium	10,3
Piperidin	Piperidinium	11,1
N-Methylpiperidin	N-Methylpiperidinium	10,1
Pyridin	Pyridinium	5,3

[0018] Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als basische Verbindungen Lithiumhydroxid, Lithiumhydrogencarbonat, Lithiumcarbonat, Lithiumformiat, Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumformiat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumformiat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniak, besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumformiat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumformiat und/oder Ammoniak und besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumformiat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und/oder Kaliumformiat, insbesondere Natriumhydroxid, Natriumformiat, Kaliumhydroxid und/oder Kaliumformiat ein.

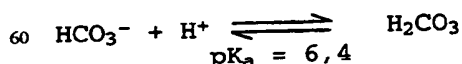
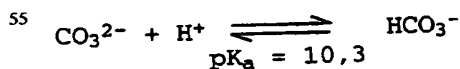
[0019] Die Art der Zugabe der basischen Verbindungen ist beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. Sie können in fester, flüssiger oder gasförmiger Form, als Reinsubstanz, als Substanzgemisch oder als Lösung zugegeben werden. Als Beispiele seien die Zugabe in Form wässriger Lösungen (z. B. wässrige Lösungen der Alkalisalze oder Ammoniakwasser), in Form fester Verbindungen (z. B. Pulver der Alkalisalze), in gasförmigem Zustand (z. B. gasförmiger Ammoniak) genannt. Bevorzugt ist die Zugabe in Form ihrer wässrigen Lösungen.

[0020] Auch die Reihenfolge der Zugaben der Edukte ist beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. So ist es beispielsweise möglich, die basische Verbindung in fester oder flüssiger Form (z. B. als wässrige Lösung) vorzulegen und anschließend den Ameisensäuremethylester unter Rühren flüssig oder gasförmig einzutragen. Es ist ferner möglich, den Ameisensäuremethylester in flüssiger Form vorzulegen und anschließend die basische Verbindung zuzufügen. Des weiteren können natürlich die Edukte im gewünschten Verhältnis auch parallel zugegeben werden.

[0021] Das Molverhältnis von Ameisensäuremethylester zur basischen Verbindung ist für das Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. In der Regel setzt man gegenüber der basischen Verbindung mindestens soviel Ameisensäuremethylester ein, dass sich aufgrund der Reaktionsstöchiometrie die gesamte basische Verbindung in Formiat umsetzt. Die maßgebliche Größe hierfür ist das sogenannte Moläquivalent der basischen Verbindung, wobei hierbei alle Dissoziationsstufen, welche durch Addition von Protonen zu korrespondierenden Säuren führen, welche einem pK_a -Wert von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, aufweisen, zu berücksichtigen sind. So führt beispielsweise ein Ameisensäuremethylester/Kaliumhydroxid-Molverhältnis von 2,0 zur Bildung von Kaliumdiformiat $\text{HCOOK} \cdot \text{HCOOH}$, da 1 Mol KOH 1 Moläquivalent entspricht:



[0022] Ein Ameisensäuremethylester/Kaliumcarbonat-Molverhältnis von 2,0 führt hingegen zur Bildung von Kaliumformiat HCOOK , da 1 Mol K_2CO_3 2 Moläquivalenten entspricht:



[0023] Je nach eingesetztem Molverhältnis von Ameisensäuremethylester zum Moläquivalent der basischen Verbindung erhält man als Umsetzungsprodukt ein Gemisch enthaltend Formiat $\text{HCOO}^- \text{M}^{+1/x}$ (ohne Überschuß an Ameisensäure) oder ameisen-saures Formiat (I) $\text{HCOO}^- \text{M}^{+1/x} \cdot y \text{HCOOH}$ sowie Methanol, gegebenenfalls Wasser und gegebenenfalls Umsetzungsprodukte der basischen Verbindung.

[0024] Das gebildete Methanol trennt man beim erfindungsgemäßen Verfahren aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch ab, wobei dieses zuvor gegebenenfalls noch mit weiteren Komponenten, wie beispielsweise mit Ameisensäure versetzt

werden kann. Die Methanol-Abtrennung kann beispielsweise nach den üblichen, bekannten Verfahren, wie etwa durch Verdampfung erfolgen. Bei der Verdampfung von Methanol ist es auch möglich, einen Teil des eventuell vorhandenen Wassers, gegebenenfalls des gesamten Wassers, mit abzutrennen. Bevorzugt ist die Verdampfung von Methanol ohne nennenswerte Mengen an Wasser, da in diesem Fall überwiegend Methanol als Kondensat erhalten wird, welches beispielsweise erneut in der Darstellung von Ameisensäuremethylester durch Carbonylierung eingesetzt werden kann. Als weiteres Verfahren zur Abtrennung des gebildeten Methanols sei die Auskristallisation und Abtrennung des Formiats $\text{HCOO-M}^{x+}_{1/x}$ beziehungsweise des ameisen-sauren Formiats (I) $\text{HCOO-M}^{x+}_{1/x} \cdot y \text{HCOOH}$ genannt, bei dem eine Mutterlauge enthaltend Methanol und Formiat beziehungsweise ameisen-saures Formiat erhalten wird. Aus dieser Mutterlauge kann durch anschließende Destillation Methanol gewonnen werden. Das verbleibende Sumpfsprodukt wird vorteilhafterweise zur Formiat-Synthesestufe rückgeführt.

[0025] Wurde bei der genannten Umsetzung ein Produkt mit einem niedrigeren Ameisensäuregehalt als gewünscht erhalten (beispielsweise ausschließlich Formiat, ohne Überschuß an Ameisensäure), so kann dem erhaltenen Gemisch nachträglich Ameisensäure zugegeben werden. Im Allgemeinen ist es vorteilhaft in diesem Falle zuerst das gebildete Methanol abzutrennen (z. B. destillativ) und anschließend durch Zugabe von Ameisensäure den gewünschten Säuregehalt des ameisen-sauren Formiats einzustellen.

[0026] Wird die Umsetzung zwischen dem Ameisensäuremethylester, dem Wasser und der basischen Verbindung derart durchgeführt, dass zunächst nur Formiat (ohne Überschuß an Ameisensäure) oder Formiat mit sehr geringem Überschuß an Ameisensäure gebildet wird, so ist der gewünschte Säuregehalt des herzustellenden ameisen-sauren Formiats durch Zugabe von Ameisensäure einzustellen. Die Zugabe kann, wie bereits oben erwähnt, vor oder nach der Abtrennung des Methanols erfolgen.

[0027] Bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung von ameisen-sauren Formiaten, bei dem man Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung, wie oben definiert, direkt zu ameisen-sauren Formiaten (I) umsetzt und das gebildete Methanol abtrennt. Bei dieser bevorzugten Variante ist eine nachträgliche Einstellung des gewünschten Säuregehalts durch nachträgliche Zugabe von Ameisensäure im Allgemeinen nicht mehr erforderlich.

[0028] Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man im Allgemeinen ein Molverhältnis von Ameisensäuremethylester "n(Ameisensäuremethylester)" im Frisch-Feed zum Moläquivalent der basischen Verbindung "n(basische Verbindung)" im Frisch-Feed unter Berücksichtigung aller Dissoziationsstufen, welche durch Addition von Protonen zu korrespondierenden Säuren führen, welche einem pK_a -Wert von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, aufweisen, von

$n(\text{Ameisensäuremethylester})$

$n'(\text{basische Verbindung})$

gleich 0,5 bis 100 ein. Bevorzugt beträgt das genannte Molverhältnis 1,0 bis 10, besonders bevorzugt 1,1 bis 20, ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 6 und insbesondere 1,9 bis 4,1. Unter dem Begriff "Frisch-Feed" ist dabei der der Produktionsanlage zur Herstellung der ameisen-sauren Formiate von außen zugeführte Eduktstrom ohne Berücksichtigung eventuell rückgeführter Komponenten zu verstehen.

[0029] Die Menge des beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Wassers kann über einen breiten Bereich variieren. Im Allgemeinen setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bei der Umsetzung im Reaktionsapparat eine Konzentration an Wasser von 0,1 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% ein.

[0030] Die frisch zugeführte Menge an Wasser entspricht im Allgemeinen der stöchiometrisch für die Umsetzung erforderlichen Menge.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren führt man im Allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, bevorzugt von 30 bis 120°C und besonders bevorzugt von 50 bis 80°C durch. Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Druck im Allgemeinen 0,05 bis 1 MPa abs, bevorzugt 0,08 bis 0,5 MPa abs und besonders bevorzugt 0,09 bis 0,15 MPa abs.

[0032] Als Reaktionsapparate können prinzipiell alle Reaktionsapparate eingesetzt werden, welche für Umsetzungen in der Flüssigphase geeignet sind. Als Beispiele genannt seien Rührkessel und Strahlschlaufenreaktor.

[0033] Die Abtrennung des gebildeten Methanols erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt durch Verdampfung aus dem Reaktionsgemisch. Als geeignete Methoden zur Verdampfung seien die Destillation und die Strip-pung genannt. Bei der Destillation wird das erhaltene Reaktionsgemisch im Allgemeinen in eine diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betriebene Kolonne überführt und dort abdestilliert. Es ist aber auch möglich, das Methanol nach der Umsetzung aus dem Reaktionsapparat abzudampfen. In diesem Fall ist der Reaktionsapparat vorteilhafterweise mit einem Destillationsaufsatz versehen. Bei der Strip-pung wird ein Strip-pgas durch das Reaktionsgemisch geleitet. Als Strip-pgase geeignet sind prinzipiell alle Gase, welche gegenüber dem Reaktionsgemisch inert sind, wie beispielsweise Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase oder deren Gemische.

[0034] Ist beabsichtigt, wässrige Lösungen der ameisen-sauren Formiate herzustellen, so erfolgt in der Regel nach der Methanol-Abtrennung die Einstellung des gewünschten Wassergehalts. Dies geschieht durch Zufuhr oder Abdestillation von Wasser.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kühlt man das nach der Methanol-Abtrennung erhaltene Gemisch zur Auskristallisation ab und trennt die ausgeschiedenen ameisen-sauren Formiate ab. Die genannte Auskristallisation führt man im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von -20°C bis +30°C und bevorzugt von 0°C bis 30°C durch. In der Regel nimmt die Menge an auskristallisiertem Produkt mit fallender Temperatur zu. Die Auskristallisation kann prinzipiell in allen bekannten Apparaten hierzu durchgeführt werden. Sie kann beispielsweise im Anschluß an die Methanol-Abtrennung direkt im Reaktionsapparat, im Kolonnensumpf, in einem weiteren Rührkessel oder einem sogenannten Kristallisator erfolgen. Die genannte Ausführungsform ist besonders vorteilhaft einsetzbar zur Abtrennung von ameisen-sauren Formiaten, welche in der gewünschten Zusammensetzung kristallisierbar

sind. Als relevante Beispiele seien Kaliumdiformiat ($\text{HCOOK} \cdot \text{HCOOH}$), Natriumdiformiat ($\text{HCOONa} \cdot \text{HCOOH}$), Natriumtetraformiat ($\text{HCOONa} \cdot 3 \text{HCOOH}$) oder deren Gemische genannt.

[0036] Die Abtrennung der auskristallisierten Formiate oder ameisen-sauren Formiate geschieht im Allgemeinen durch die üblichen und bekannten Methoden, wie beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugation.

5 [0037] Die nach der Abtrennung der ameisen-sauren Formiate erhaltene Mutterlauge setzt man bevorzugt erneut bei der Umsetzung von Ameisensäuremethylester mit Wasser und der basischen Verbindung ein.

[0038] Die Umsetzung von Ameisensäuremethylester mit Wasser und der basischen Verbindung, die Abtrennung von Methanol und die Isolierung der ameisen-sauren Formiate kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Bevorzugt führt man die genannte Umsetzung und die Abtrennung von Methanol kontinuierlich durch.

10 [0039] Besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren Kaliumdiformiat ($\text{HCOOK} \cdot \text{HCOOH}$), Natriumdiformiat ($\text{HCOONa} \cdot \text{HCOOH}$), Natriumtetraformiat ($\text{HCOONa} \cdot 3 \text{HCOOH}$) oder deren Gemische und insbesondere Kaliumdiformiat her.

[0040] Die ameisen-sauren Formiate werden im Allgemeinen in Form ihrer Lösungen oder kristallin als Feststoffe hergestellt. Sie können gegebenenfalls noch mit weiteren Komponenten, wie beispielsweise weiteren Formiatsalzen versetzt werden. Bei den kristallinen ameisen-sauren Formiaten ist es in der Regel für die Lagerung, den Transport und den Ein-

15 satz vorteilhaft, diese zusammen mit einem Trocknungsmittel, beispielsweise Silicate oder Stärke, zu einem partikulären Kompaktat oder diversen Formkörpern, wie etwa Tabletten oder Kugeln, zu verdichten.

[0041] Des weiteren ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisen-sauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, zur Behandlung von Bioab-

20 fällen und/oder als Additiv in der Tierernährung.
[0042] Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Additiv in der Tierernährung. Als bevorzugte, ameisen-saure Formiate enthaltende Produkte seien folgende Mischungen genannt:

	Mischung 1	Mischung 2
	(Gew.-%)	(Gew.-%)
25 Kaliumdiformiat	20 bis 60	60 bis 99
Natriumdiformiat/tetraformiat	20 bis 50	---
Kalziumformiat	0 bis 25	0 bis 28
30 Trocknungsmittel (Silicat oder	0 bis 4	0 bis 4
Stärke)		
Wasser	0 bis 5	0 bis 5

35 [0043] Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Kaliumdiformiats in der Tierernährung in Form eines Produkts der Zusammensetzung $98,0 \pm 1$ Gew.-% Kaliumdiformiat, $1,5 \pm 1$ Gew.-% Silicat und $0,5 \pm 0,3$ Gew.-% Wasser.

[0044] In einer allgemeinen Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung von Kaliumdiformiat legt man in einem Reaktor (z. B. einem Rührkessel) eine wässrige Kaliumhydroxid und/oder Kaliumformiat-Lösung vor, heizt auf die gewünschte Temperatur von bevorzugt 50 bis 80°C auf und beginnt unter Rühren mit der Einleitung von Ameisensäuremethylester. Die vorhandene Wassermenge wurde derart eingestellt, dass unter den Reaktionsbedingungen das gesamte eingesetzte Kaliumsalz sowie auch das gebildete Kaliumformiat gelöst vorliegen. Nachdem eine Menge von einem Mol Ameisensäuremethylester bezogen auf 1 Mol eingesetztem Kaliumsalz zugegeben wurde, beginnt man parallel zur Ameisensäuremethylester-Zufuhr mit der Einleitung von weiterer Kaliumsalz-Lösung. Die Stöchiometrie zwischen Ameisensäuremethylester und dem Kaliumsalz beträgt dabei weiterhin 1 : 1. Nachdem der gewünschte Flüssigkeitsstand im Reaktor erreicht wurde, beginnt man mit der Überleitung in eine Destillationskolonne. Dort wird nach Erreichung des Betriebspunktes kontinuierlich Methanol über Kopf abdestilliert. Das erhaltene Methanol kann dabei beispielsweise erneut zur Darstellung von Ameisensäuremethylester durch Carbonylierung eingesetzt werden. Der erhaltene Sumpfaus-

40 trag wird in ein Kristallisationsgefäß geleitet, unter Rühren mit der bezogen auf Kaliumformiat äquimolaren Menge an Ameisensäure versetzt und auf eine Temperatur von 10 bis 25°C abgekühlt, wobei Kaliumdiformiat ausfällt. Das ausgefallene Kaliumdiformiat wird über eine Filtration oder Zentrifugation abgetrennt und einem Trockner zugeführt. Die Mutterlauge, welche noch weiteres gelöstes Kaliumformiat und Ameisensäure enthält wird kontinuierlich zum Reaktionsapparat rückgeführt.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung von Kaliumdiformiat legt man in einem Reaktor (z. B. einem Rührkessel) eine wässrige Kaliumhydroxid und/oder Kaliumformiat-Lösung vor, heizt auf die gewünschte Temperatur von bevorzugt 50 bis 80°C auf und beginnt unter Rühren mit der Einleitung von Ameisensäuremethylester. Die vorhandene Wassermenge wurde derart eingestellt, dass unter den Reaktionsbedingungen das gesamte eingesetzte Kaliumsalz sowie auch das gebildete Kaliumformiat gelöst vorliegen. Nachdem eine Menge von 2 Mol Ameisensäuremethylester bezogen auf 1 Mol eingesetztem Kaliumsalz zugegeben wurde, beginnt man parallel zur Ameisensäuremethylester-Zufuhr mit der Einleitung von weiterer Kaliumsalz-Lösung. Die Stöchiometrie zwischen Ameisensäuremethylester und dem Kaliumsalz beträgt dabei weiterhin 2 : 1. Nachdem der gewünschte Flüssigkeitsstand im Reaktor erreicht wurde, beginnt man mit der Überleitung in eine Destillationskolonne. Dort wird nach Erreichung des Betriebspunktes kontinuierlich Methanol über Kopf abdestilliert. Das erhaltene Methanol kann dabei beispielsweise erneut zur Darstellung von Ameisensäuremethylester durch Carbonylierung eingesetzt werden. Der erhaltene Sumpfaus-

60 trag wird in ein Kristallisationsgefäß geleitet und auf eine Temperatur von 10 bis 25°C abgekühlt, wobei Kaliumdiformiat ausfällt. Das ausgefallene Kaliumdiformiat wird über eine Filtration oder Zentrifugation abgetrennt und einem Trockner zugeführt. Die Mutterlauge, welche noch weiteres gelöstes Kaliumformiat und Ameisensäure enthält wird kontinuierlich zum Reaktionsapparat rückgeführt.

[0046] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung ameisenaurer Formiate in industriellem Maßstab in hoher Ausbeute, bei gleichzeitig großer Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und unter Einsatz gut zugänglicher Rohstoffe bei einfacher Verfahrensgestaltung und niedrigen Investitionskosten. Das Verfahren besitzt des weiteren den entscheidenden Vorteil, dass das Formiat und in der bevorzugten Ausführungsform auch der Ameisensäureanteil des ameisen-sauren Formiats direkt aus Ameisensäuremethylester ohne den kostenintensiven und apparativ aufwendigen Umweg über die konzentrierte Ameisensäure gewonnen werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher verfahrenstechnisch einfach durchführbar und weist gegenüber den Verfahren unter direktem Einsatz von konzentrierter Ameisensäure nach dem Stand der Technik deutlich geringere Investitions- und Energiekosten auf. Ferner kann auf den Einsatz hochlegierter Stähle verzichtet werden, da die ameisen-sauren Formiate weitaus weniger korrosiv sind als konzentrierte Ameisensäure.

Beispiele

Beispiel 1

[0047] In einen 400 mL-Glasautoklaven mit Begasungsrührer wurden 50 g (2,78 Mol) Wasser, 10 g Kaliumformiat enthaltend 2 Gew.-% Wasser (entspricht 0,12 Mol Kaliumformiat), 5 g Kaliumdiformiat enthaltend 2 Gew.-% Wasser (entspricht 0,038 Mol Kaliumdiformiat) und 10 g (0,17 Mol) Ameisensäuremethylester gegeben und für 24 Stunden auf 60°C erwärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung zur Auskristallisation von Kaliumdiformiat auf Raumtemperatur abgekühlt. Das auskristallisierte Kaliumdiformiat wurde isoliert und getrocknet. Aus dem gaschromatographisch quantitativ bestimmten Gehalt an Ameisensäuremethylester im Filtrat wurde dessen Umsatz zu 72% berechnet. Das Filtrat wurde vollständig eingedampft und das ausgeschiedene Kaliumdiformiat isoliert und getrocknet. Beide Kaliumdiformiat-Proben wurden nun zusammengegeben, gewogen und auf dessen Wasser- und Kalium-Gehalt analysiert. Es wurde ein Kalium-Gehalt von 30 Gew.-% und ein Wassergehalt von 2 Gew.-% ermittelt, was der Zusammensetzung von Kaliumdiformiat mit einem Restgehalt an Kristallwasser entspricht. Korrigiert um die eingesetzte Menge an Kaliumformiat und an Kaliumdiformiat wurden insgesamt 15,5 g (0,12 Mol) Kaliumdiformiat erhalten.

Beispiel 2

[0048] Beispiel 2 wurde bis auf die Menge an eingesetztem Kaliumdiformiat, welche 0,5 g (entspricht 0,0038 Mol Kaliumdiformiat) betrug, analog Beispiel 1 durchgeführt. Der Umsatz an Ameisensäuremethylester betrug 72%. Die Mischprobe aus dem auskristallisierten und dem durch Eindampfung gewonnenen Produkt enthielt einen Kalium-Gehalt von 30 Gew.-% und einen Wassergehalt von 2 Gew.-%. Korrigiert um die eingesetzte Menge an Kaliumformiat und an Kaliumdiformiat wurden insgesamt 15,5 g (0,12 Mol) Kaliumdiformiat erhalten.

Beispiel 3

[0049] In einen 400 mL-Glasautoklaven mit Begasungsrührer wurden 29,9 g (1,66 Mol) Wasser, 9,3 g Kaliumhydroxid (0,17 Mol Kaliumhydroxid) und 20 g (0,33 Mol) Ameisensäuremethylester gegeben und für 24 Stunden auf 60°C erwärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung zur Auskristallisation von Kaliumdiformiat auf Raumtemperatur abgekühlt. Das auskristallisierte Kaliumdiformiat wurde isoliert und getrocknet. Aus dem gaschromatographisch quantitativ bestimmten Gehalt an Ameisensäuremethylester im Filtrat wurde dessen Umsatz zu 92% berechnet. Das Filtrat wurde vollständig eingedampft und das ausgeschiedene Kaliumdiformiat isoliert und getrocknet. Beide Kaliumdiformiat-Proben wurden nun zusammengegeben, gewogen und auf dessen Wasser- und Kalium-Gehalt analysiert. Es wurde ein Kalium-Gehalt von 30 Gew.-% und ein Wassergehalt von 2 Gew.-% ermittelt, was der Zusammensetzung von Kaliumdiformiat mit einem Restgehalt an Kristallwasser entspricht. Korrigiert um die eingesetzte Menge an Kaliumformiat und an Kaliumdiformiat wurden insgesamt 19,9 g (0,15 Mol) Kaliumdiformiat erhalten.

Beispiel 4

[0050] In einen 400 mL-Glasautoklaven wurden 50 g (0,89 Mol) Kaliumhydroxid und 10,25 g Wasser (0,57 Mol) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden über 6 Stunden bei 60°C 107 g (1,78 Mol) Ameisensäuremethylester zudosiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch analysiert. Es wurde kein Ameisensäuremethylester mehr nachgewiesen. Der Flüssigaustrag wurde zur Abtrennung von Wasser und Methanol eingengt und das Kaliumdiformiat isoliert. Der Umsatz an Ameisensäuremethylester betrug > 99%, die Ausbeute an Kaliumdiformiat 116 g (0,89 Mol). Der Wassergehalt im Kaliumdiformiat betrug 2,0 Gew.-% und der Kaliumgehalt 29,8 Gew.-%.

Beispiel 5

[0051] In einen 400 mL-Glasautoklaven wurden 74,8 g (0,89 Mol) Kaliumformiat und 30,0 g Wasser (1,67 Mol) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden über 6 Stunden bei 60°C 5315 g (0,89 Mol) Ameisensäuremethylester zudosiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch analysiert. Es wurde kein Ameisensäuremethylester mehr nachgewiesen. Der Flüssigaustrag wurde zur Abtrennung von Wasser und Methanol eingengt und das Kaliumdiformiat isoliert. Der Umsatz an Ameisensäuremethylester betrug > 99%, die Ausbeute an Kaliumdiformiat 116 g (0,89 Mol). Der Wassergehalt im Kaliumdiformiat betrug 2,2 Gew.-% und der Kaliumgehalt 29,9 Gew.-%.

Beispiel 6

[0052] In einen 400 mL-Glasautoklaven wurden 50 g (0,89 Mol) Kaliumhydroxid und 10,25 g Wasser (0,57 Mol) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden über 6 Stunden bei 60°C 107 g (1,78 Mol) Ameisensäuremethylester zudosiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch analysiert. Es wurde kein Ameisensäuremethylester mehr nachgewiesen. Aus dem Flüssigaustrag wurde das Methanol durch Destillation bei Normaldruck abgetrennt. Beim Abkühlen des Sumpfes kristallisiert 21 g an Kaliumdiformiat aus, das durch Filtration isoliert werden konnte. Das so gewonnene Kaliumdiformiat zeichnet sich, ohne das eine zusätzliche Trocknung vorgenommen wurde durch einen geringen Wassergehalt < 2,0 Gew.-% aus. Das restliche Kaliumdiformiat kann durch Abtrennung des Wassers durch Destillation gewonnen werden. Der Umsatz an Ameisensäuremethylester betrug > 99%, die Ausbeute an Kaliumdiformiat betrug insgesamt 116 g (0,89 Mol).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ameisen-sauren Formiaten, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von 3, gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, umsetzt, das gebildete Methanol abtrennt sowie optional den gewünschten Säuregehalt durch Zugabe von Ameisensäure einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Molverhältnis von Ameisensäuremethylester im Frisch-Feed zum Moläquivalent der basischen Verbindung im Frisch-Feed unter Berücksichtigung aller Dissoziationsstufen, welche durch Addition von Protonen zu korrespondierenden Säuren führen, welche einem pK_a -Wert von 3, gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, aufweisen, von 1,0 bis 10 einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Umsetzung im Reaktionsapparat eine Konzentration an Wasser von 0,1 bis 95 Gew.-% einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 0 bis 150°C und einem Druck von 0,05 bis 1 MPa abs durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das gebildete Methanol durch Verdampfung aus dem Reaktionsgemisch abtrennt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das erhaltene Gemisch abkühlt und die ausgeschiedenen ameisen-sauren Formiate abtrennt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Abtrennung der ameisen-sauren Formiate erhaltene Mutterlauge erneut bei der Umsetzung von Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als basische Verbindung Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumformiat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumformiat und/oder Ammoniak einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Kaliumdiformiat, Natriumdiformiat, Natriumtetraformiat oder deren Gemische herstellt.
10. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 9 hergestellten ameisen-sauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, zur Behandlung von Bioabfällen und/oder als Additiv in der Tierernährung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)